

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-119837

(43)Date of publication of application : 26.07.1982

(51)Int.Cl.

B01J 23/31
B01J 23/34
B01J 23/88
B01J 35/10
// C07C 45/35
C07C120/14

No 50%

(21)Application number : 56-003911

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 16.01.1981

(72)Inventor : ODAN KYOJI

SUZUKI KENICHI

YAMAO TAKESHI

ASADA HIROYUKI

TSURUOKA MASAO

ODA MIZUHO

(54) CATALYST FOR OXIDATION OF OLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the mechanical strength of a titled catalyst obtained by adding and mixing org. materials to claylike or powdery materials contg. various kinds of specific metallic compounds then molding and firing and to make the high yield production of the intended product possible.

CONSTITUTION: Compounds of ≥ 1 kinds selected from respective compounds of Co, Ni, Fe, Mn and Cr, and respective compounds of Mo, Bi, Pb, and Sn are mixed in the presence of water. The resultant mixture is concd. or dried to a claylike or powdery material. Next, Org. materials such as cellulose, polyvinyl alcohol and gelatin are added and mixed at 1W10wt% to and with this claylike or powdery material (dry basis). Thence, the mixture is molded and the molding is fired, whereby the catalyst for oxidation of olefin used in a fixed bed reactor is prepd. This catalyst has $\geq 2,000$ angst; average fine pore radii and 0.2W0.4cc/g fine pore volume.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—119837

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)7月26日

B 01 J 23/31

7624—4G

発明の数 1

23/34

7624—4G

審査請求 未請求

23/88

6674—4G

35/10

7624—4G

// C 07 C 45/35

7824—4H

120/14

7731—4H

(全 8 頁)

⑭ オレフィンの酸化用触媒

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑮ 特 願 昭56—3911

⑯ 発 明 者 浅田宏之

⑰ 出 願 昭56(1981)1月16日

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑱ 発 明 者 大段恭二

⑲ 発 明 者 鶴岡政男

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 鈴木研一

㉑ 出 願 人 宇部興産株式会社

宇部市大字小串1978番地の5字
部興産株式会社中央研究所内

宇部市西本町1丁目12番32号

㉒ 発 明 者 山尾猛

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

オレフィンの酸化用触媒

2. 特許請求の範囲

(1) コバルト化合物、ニッケル化合物、鉄化合物、マンガン化合物およびクロム化合物よりなる群から選択された1種以上の化合物、モリブデン化合物、ビスマス化合物、鉛化合物およびアンチモン化合物を水の存在下に混合し、得られた混合物を濃縮および/または乾燥して粘土状物または粉末状物にし、該粘土状物または粉末状物(乾燥物基準)に対して1~10重量%の有機物質を添加混合した後、成形し、得られた成形物を焼成することによって調製された2000Å以上の平均細孔半径を有し、かつ0.2~0.4 cc/gの細孔容積を有するコバルト、ニッケル、鉄、マンガンおよびクロムよりなる群から選択された元素、モリブデン、ビスマス、アンチモン、鉛および酸素からなる固定床反応器で使用するオレフィンの酸化用触媒。

(2) 有機物質がセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピリドンおよびゼラチンよりなる群から選択された1種以上の有機物質である特許請求の範囲第1項記載のオレフィンの酸化用触媒。

(3) 平均細孔半径が2000~5000Åで、細孔容積が0.2~0.4 cc/gである特許請求の範囲第1項記載のオレフィンの酸化用触媒。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、Mo-Bi-Sb-Pb-X-O(XはCo, Ni, Fe, MnおよびCrよりなる群から選択された1種以上の元素、以下同様)系の固定床反応器で使用するオレフィンの酸化用触媒の改良に関するものである。

さらに詳しくは、この発明は、固定床反応器でプロピレン、イソブチレンなどのオレフィンをアノモ酸化してアクリロニトリル、メタクロニトリルなどの不飽和ニトリルを製造したり、前記オレフィンを酸化してアクロレイン、メタクロレインなどの不飽和アルデヒドを製造したりする際に

好適に使用されるオレフィンの酸化用触媒に関するものである。

従来プロピレン、イソブチレンなどのオレフィンをアンモ酸化したり、酸化したりしてアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリルやアクロレイン、メタクロレインなどの不飽和アルデヒドを製造する方法は多数知られており、またその際に使用するオレフィンの酸化用触媒についても多数提案されている。また一般にプロピレン、イソブチレンなどのオレフィンのアンモ酸化反応に使用できる触媒が、多くの場合、酸化反応にも使用できることもよく知られている。

また従来固定床反応器で使用するMo-Bi-Sb-Pb-X-O系のオレフィンの酸化用触媒も例えば特開昭48-91006号公報、同50-4010号公報、同55-13187号公報などに記載されている。

しかしながら、Mo-Bi-Sb-Pb-X-O系触媒を、一般的な触媒調製法、例えば触媒成分元素を含有する化合物を水の存在下に混合し、得られた混合

の大きさの前記触媒においては、(1)アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクロレイン、メタクロレインなど目的生成物への選択性は触媒表面の細孔と密接な関係があり、平均細孔半径(水銀圧入法で測定)が大きくなると、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィンの反応率とともに、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクロレイン、メタクロレインなど目的生成物の選択率が向上し、平均細孔半径は2000Å以上、2000~5000Åの範囲が適当であり、また細孔容積(水銀圧入法で測定)は0.2~0.4 cc/gの範囲が適当であり、平均細孔半径が大きくても細孔容積が前記範囲外では目的生成物の収率が低くなること、(2)触媒調製時、特に成形前に特定量の例えばセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチンなどの有機物質を添加すると成形性が著しく改善されること、(3)有機物質を添加混合して成形し、焼成すると容易に平均細孔半径が2000Å以上、2000~5000Åで、細孔容積が0.2~0.4

物を濃縮および/または乾燥して粘土状物または粉末状物にした後、成形し、得られた成形物を焼成して調製しても、(1)粘土状物または粉末状物の成形性が悪いと、成形物を焼成しても得られた触媒の機械的強度が低く、(2)また触媒性能の再現性に問題があり、常に高収率で目的生成物を得ることができない。なお触媒の機械的強度は、成形機を調節したり、成形操作を工夫するとある程度改善されるが、機械的強度を高くすると、オレフィンの反応率が低下したり、目的生成物の選択率が低下したりして結果的には目的生成物の収率が低下する。

この発明者らは、固定床反応器での使用に耐えうるような機械的強度を有し、かつ目的生成物を常に高収率で製造することのできるような前記触媒の改善された実用的なMo-Bi-Sb-Pb-X-O系のオレフィンの酸化用触媒を開発することを目的として鋭意研究を行なった。

その結果、固定床反応器で一般に使用される柱状、球状などの直径約3mm以上、3~10mm

cc/gのMo-Bi-Sb-Pb-X-O系の実用に耐えうる機械的強度を有し、高収率で目的生成物を製造することができる触媒が得られることなどを知り、この発明に到った。

この発明は、コバルト化合物、ニッケル化合物、鉄化合物、マンガン化合物およびクロム化合物よりなる群から選択された1種以上の化合物、モリブデン化合物、ビスマス化合物、鉛化合物およびアンチモン化合物を水の存在下に混合し、得られた混合物を濃縮および/または乾燥して粘土状物または粉末状物にし、該粘土状物または粉末状物(乾燥物基準)に対して1~10重量%の有機物質を添加混合した後、成形し、得られた成形物を焼成することによって調製された2000Å以上の平均細孔半径を有し、かつ0.2~0.4 cc/gの細孔容積を有するコバルト、ニッケル、鉄、マンガンおよびクロムよりなる群から選択された元素、モリブデン、ビスマス、アンチモン、鉛および酸素からなる固定床反応器で使用するオレフィンの酸化用触媒に関するものである。

この発明のオレフィンの酸化用触媒は、固定床反応器でプロピレン、イソブチレンなどのオレフィンを、触媒の存在下にアンモニアおよび酸素と高温気相で反応させてアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリルを製造する際に使用する触媒およびプロピレン、イソブチレンなどのオレフィンを、触媒の存在下に酸素と高温気相で反応させてアクロレイン、メタクロレインなどの不飽和アルデヒドを製造する際に使用する触媒としてすぐれた効果を発揮する。

この発明のオレフィンの酸化用触媒は、これの前記不飽和ニトリルや不飽和アルデヒドの製造用触媒として使用すると、高収率で目的生成物を製造できるだけでなく、触媒の機械的強度が高いので固定床反応器に充填したり触媒を移動させたりするときに粉化したり、使用中に崩壊したりすることほとんどなく、安定した触媒性能を発揮させることができるといって特長がある。また触媒調製法も容易で、前記粘土状物または粉末状物の成形性が改善され、再現性のよい目的とする触媒が

などの成形物に成形することができ、成形物を焼成することによって有機物質が分解、揮散し、表面に多数の細孔を有する機械的強度のすぐれた触媒となる。有機物質の添加混合は、触媒調製時、成形前の粘土状または粉末状物、特に好ましくは乾燥した粉末状物に添加混合するのがよい。有機物質は、これをあまり多量に添加混合すると、得られた触媒はかえって機械的強度の低い脆弱なものになってしまい、また少なすぎるとその添加効果が発現されないで、添加量は粘土状または粉末状物（乾燥物基準）に対して1～10重量％、好ましくは2～8重量％が適当である。

またこの発明においては、触媒が有する細孔の平均細孔半径および細孔容積が重要である。有機物質を添加混合して調製した触媒でも平均細孔半径および細孔容積が前記範囲外の触媒では目的生成物を高収率で製造することはできない。平均細孔半径が2000 Å以上、2000～5000 Åおよび細孔容積が0.2～0.4 cc/gの触媒を調製するためには、成形物（成形物が湿潤していると

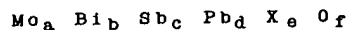
容易に得られるという利点もある。

この発明においては、触媒調製時、特に成形前に触媒成分元素を含有する粘土状物または粉末状物（乾燥物基準）に対して、セルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、デキストリン、アラビアゴム、セルロースエステル、セルロースエーテルなどの有機物質、好ましくはセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドンおよびゼラチンよりなる群から選択された1種以上の有機物質を1～10重量％、好ましくは2～8重量％添加混合して成形し、次いで得られた成形物を焼成することが重要である。

有機物質を添加混合することによって、従来成形性の悪かったモリブデン、ビスマス、アンチモン、鉛などにコバルト、ニッケル、鉄、マンガ、およびクロムよりなる群から選択された1種以上の触媒成分元素を含有する粘土状物、粉末状物などの成形性は著しく改善され、容易に柱状、球状

きは乾燥させて測定)の圧縮強度が1～5 Kg/成形物、好ましくは1.5～4 Kg/成形物となるように、例えば打錠機、押出成形機、転動造粒機などの成形機で成形物に成形した後、焼成するのがよい。有機物質を添加混合して前記圧縮強度の成形物に成形した後、焼成すると、成形時よりも機械的強度が一段と向上し、また容易に前記平均細孔半径および細孔容積を有する固定床反応器で使用するに適した触媒が得られる。焼成は一般には酸素含有ガス、例えば空気雰囲気下で400～700℃、好ましくは500～650℃の温度で行なうのがよく、焼成温度が高すぎても、低すぎても触媒性能が低下する。

この発明のMo-Bi-Sb-Pb-X-O系のオレフィンの酸化用触媒において、触媒組成は特に制限されないが、特に高収率で目的生成物を製造するためには、次の一般組成式、



〔この式で、Moはモリブデン、Biはビスマス、Sbはアンチモン、Pbは鉛、Xはコバルト、ニ

ッケル、鉄、マンガンおよびクロムよりなる群から選択された1種以上の元素、および0は酸素を示し、添字のa, b, c, d, eおよびfは原子数を示し、aを10とすると、 $b = 0.1 \sim 1.0$, $c = 0.01 \sim 5$, $d = 0.01 \sim 7$, $e = 0.001 \sim 15$ で、fは前記各元素の原子価によっておのずと定まる値である。]

で表わされる組成のものが好ましい。

触媒調製の出発原料として使用するモリブデン化合物、ビスマス化合物、アンチモン化合物、鉛化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物、鉄化合物、マンガン化合物、クロム化合物などは特に制限されないが、一般にはモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸、酸化モリブデン塩化モリブデンなどのモリブデン化合物、硝酸ビスマス、塩化ビスマス、酸化ビスマス、水酸化ビスマス、水酸化硝酸ビスマス、酸化炭酸ビスマス、酸化硝酸ビスマス、酸化塩化ビスマスなどのビスマス化合物、酸化アンチモン、塩化アンチモンなどのアンチモン化合物、硝酸鉛、水酸化鉛、酸化鉛などの

鉛化合物、硝酸コバルト、炭酸コバルト、塩化コバルト、酸化コバルト、水酸化コバルト、水酸化炭酸コバルト、シュウ酸コバルトなどのコバルト化合物、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、酸化ニッケル、シュウ酸ニッケル、水酸化ニッケル、塩化ニッケル、酢酸ニッケル、などのニッケル化合物、硝酸鉄、酸化鉄、塩化鉄、炭酸鉄、水酸化鉄などの鉄化合物、硝酸マンガン、炭酸マンガン、塩化マンガン、水酸化マンガン、酸化マンガンなどのマンガン化合物および硝酸クロム、酸化クロム、水酸化クロム、塩化クロムなどのクロム化合物が使用される。

この発明のオレフィンの酸化用触媒は、所定量の触媒成分元素を含有する前記化合物を水の存在下に混合し、得られた混合物を濃縮および/または乾燥して粘土状物または粉末状物にした後、所定量の有機物質を添加混合し、次いで成形物に成形し、成形物を焼成することによって調製される。代表的な調製法の1例をモリブデン、ビスマス、アンチモン、鉛、鉄および酸素からなる触媒を例

にとって説明する。

所定量の硝酸鉄と硝酸鉛とを温水に溶解させ、この溶液に所定量の酸化アンチモンを加えて攪拌する。次いで前記酸化アンチモンを加えた懸濁溶液に、所定量の硝酸ビスマスの硝酸水溶液と所定量のモリブデン酸アンモニウムのアンモニア水溶液とを同時に滴下して混合し、混合物のpHを約4に調整して沈澱を生成させる。沈澱物は、これを放置熟成させた後、ろ別し、 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ で5～20時間、好ましくは $120 \sim 220^\circ\text{C}$ で6～16時間乾燥させ、得られた乾燥物を粉碎して粉末状物にした後、粉末状物(乾燥物基準)に対して1～10重量%, 好ましくは2～8重量%の有機物質を添加混合して成形物(成形物が湿潤しているときは乾燥させて測定)の圧縮強度が1～5Kg/成形物、好ましくは1.5～4Kg/成形物に成形し、次いで成形物を $400 \sim 700^\circ\text{C}$ で3～20時間、好ましくは $500 \sim 650^\circ\text{C}$ で5～10時間焼成する。このようにして触媒を調製すると、表面に多数の細孔を有し、その平均細孔半

径が 2000 \AA 以上、 $2000 \sim 5000 \text{ \AA}$ で、細孔容積が $0.2 \sim 0.4 \text{ cc/g}$ である固定床反応器で使用するに適した目的とする触媒が容易に得られる。また前記触媒調製において、触媒成分元素を含有する化合物を水の存在下に混合した混合物は、これをそのまま加熱濃縮して粘土状物にし、これに有機物質を添加混合しても差支えない。

この発明のオレフィンの酸化用触媒を使用してプロピレン、イソブチレンなどのオレフィンのアンモ酸化または酸化反応を実施するにあたり、反応に実質的に不活性なガスを希釈ガスとして使用することができる。希釈ガスとしては、例えば水蒸気、窒素ガス、炭酸ガスなどを挙げることができ、なかでも水蒸気はアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクロレイン、メタクロレインなど目的生成物の選択率を向上させたり、触媒活性を持続させたりする作用があるので、水蒸気を添加して反応を行なうのが好ましい。水蒸気の添加量はプロピレン、イソブチレンなど使用するオレフィン1モルに対して0.1～5モル、好ましくは

0.5～4 モルが適当である。反応圧力は普通常圧であるが、低度の加圧または減圧下でもよい。また反応温度は300～550℃、好ましくは350～500℃が適当である。また接触時間は0.2～20秒、好ましくは0.5～15秒が適当である。

また反応に使用する原料ガスのプロピレン、イソブチレンなどのオレフィンには必ずしも高純度である必要はなく反応に実質的に不活性なメタン、エタン、プロパンなどの炭化水素が若干混入していても差支えない。不活性な炭化水素の混入量はプロピレン、イソブチレンなど使用するオレフィン1モルに対して0.5モル以下、特に0.1モル以下におさえるのがよい。プロピレン、イソブチレンなどのオレフィンと反応させる酸素は純酸素ガスを使用してもよいが、これも特に高純度である必要はないので一般には空気を使用するのが経済的であり、また便利である。

プロピレン、イソブチレンなど使用するオレフィンに対して供給する酸素の割合は、オレフィン1モルに対して0.8～4モル、好ましくは1～2

$$\text{目的生成物の収率(\%)} = \frac{\text{生成した目的生成物のモル数}}{\text{供給プロピレンまたはイソブチレンのモル数}} \times 100$$

また各例において、触媒が有する細孔の平均細孔半径(Å)および細孔容積(cc/g)は、水銀圧入法で測定した値である。また成形物および触媒の圧壊強度(Kg/成形物または触媒)は、平滑な試料台の上に成形物または触媒1個をのせ、その上から荷重を加えてゆき、成形物または触媒が圧壊したときの荷重(Kg)を測定する方式の木屋式硬度計を使用して、成形物または触媒30個について測定した結果の平均値である。

実施例1

水1ℓを温浴で50℃にあたためて攪拌下に硝酸第二鉄[Fe(NO₃)₂・9H₂O]80.8gおよび硝酸鉛[Pb(NO₃)₂]191.4gを加えて溶解させた後、三酸化アンチモン[Sb₂O₃]29.2gを加えて懸濁させた。

この懸濁液に、硝酸ビスマス[Bi(NO₃)₃・5H₂O]388.0gを10%硝酸300mlに溶解させた溶

液が適当である。なお、アンモ酸化反応を行なう場合は、酸素とともにさらにアンモニアが必要であるが、供給するアンモニアの割合はプロピレン、イソブチレンなど使用するオレフィン1モルに対して0.5～3モル、好ましくは0.8～1.5モルが適当である。

次に実施例および比較例を示し、この発明を説明する。

各例において、プロピレンまたはイソブチレンの反応率(%), アクリロニトリル, メタクリロニトリル, アクロレイン, メタクロレインなどの目的生成物の選択率(%), アクリロニトリル, メタクリロニトリル, アクロレイン, メタクロレインなどの目的生成物の収率(%)は、それぞれ次の定義に従う。

$$\text{プロピレンまたはイソブチレンの反応率(\%)} = \frac{\text{消費プロピレンまたはイソブチレンのモル数}}{\text{供給プロピレンまたはイソブチレンのモル数}} \times 100$$

$$\text{目的生成物の選択率(\%)} = \frac{\text{生成した目的生成物のモル数}}{\text{消費プロピレンまたはイソブチレンのモル数}} \times 100$$

液と、モリブデン酸アンモニウム[(NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂O]353.0gを10%アンモニア水300mlに溶解させた溶液とを同時に滴下、攪拌して混合し、混合物のpHを10%アンモニア水によって4に調整して沈澱物を生成させた。沈澱物は1夜放置、熟成させた後、ろ別し、200℃で7時間乾燥させて乾燥物にし、20メッシュの篩を全通する大きさにまで乾燥物を粉碎して粉末状物を得た。

次いで粉末状物150gに対してセルローズ微結晶〔商品名：アビセル〕7.5gを添加し、少量の水を加えて混合した後、得られた粘土状物を押出成形機で直径4mmφ、長さ4～8mmの柱状の成形物に成形し、100℃で5時間乾燥させた後、空気雰囲気下に600℃で5時間焼成して触媒を調製した。

このようにして調製した触媒20mlを内径16mmφのガラス製U字型反応管に充填し、これにプロピレン：アンモニア：空気：水蒸気のモル比が、1：1：11：4の混合ガスを460ml/minの

流量で流し、反応温度410℃、接触時間2.6秒でアンモ酸化反応を行なった。

触媒組成は第1表に、また成形物および触媒の圧壊強度、触媒の平均細孔半径および細孔容積、およびアンモ酸化反応の結果は第2表に示す。

実施例2～5

実施例1のセルローズ微結晶のかわりに、第1表に記載の有機物質を添加したほかは、実施例1と同様にして触媒を調製し、実施例1と同様の反応条件でアンモ酸化反応を行なった。

触媒組成および添加した有機物質は第1表に、また成形物および触媒の圧壊強度、触媒の平均細孔半径および細孔容積、およびアンモ酸化反応の結果は第2表に示す。

実施例6～10

触媒組成が第1表に記載の組成になるように出発原料の一部をかえ、セルローズ微結晶の添加量を第1表に記載の量にし、押出成形機で成形するかわりに打錠機で直径5mm、高さ5mmの柱状の成形物に成形したほかは、実施例1と同様にし

ン、鉛、鉄などの出発原料は実施例1と同様であり、ニッケル、クロム、マンガン、コバルトなどの出発原料はいずれも硝酸塩を使用した。

次いで反応温度を400℃にかえたほかは実施例1と同様の反応条件でアンモ酸化反応を行なった。

触媒組成は第1表に、また成形物および触媒の圧壊強度、触媒の平均細孔半径および細孔容積、およびアンモ酸化反応の結果は第2表に示す。

比較例1

セルローズ微結晶を添加しなかったほかは、実施例1と同様にして触媒を調製した。しかしながら実施例1と同様にして押出成形しても成形性が悪く、成形物の圧壊強度も低く、また得られた触媒の圧壊強度も低かった。

成形物および触媒の圧壊強度、触媒の平均細孔半径および細孔容積、および実施例1と同様の反応条件でアンモ酸化反応を行なった結果は第2表に示す。

で触媒を調製した。なお、コバルト、ニッケル、マンガン、クロムなどの出発原料としてはいずれも硝酸塩を使用した。モリブデン、ビスマス、アンチモン、鉛、鉄などの出発原料は実施例1と同様である。

次いで実施例1と同様の反応条件でアンモ酸化反応を行なった。なお実施例10は反応温度だけを400℃にかえてアンモ酸化反応を行なった。

触媒組成およびセルローズ微結晶の添加量は第1表に、また成形物および触媒の圧壊強度、触媒の平均細孔半径および細孔容積、およびアンモ酸化反応の結果は第2表に示す。

実施例11～14

触媒組成が第1表に記載の組成になるように出発原料の一部をかえたほかは実施例1と同様にし、粘土状物とし、次いで押出成形機で成形した柱状の成形物を転動造粒機（商品名：マルメライザー）に入れて直径3～5mmの球状にした後、空気雰囲気下に590℃で6時間焼成して触媒を調製した。なお、モリブデン、ビスマス、アンチモ

比較例2

成形物の圧壊強度が約3kg/成形物になるように打錠機を調節して粉末状物の成形を行なったほかは、比較例1と同様にセルローズ微結晶を添加しないで実施例1と同様の組成の触媒を調製した。なお、この場合粉末状物の成形性は比較例1と同様に悪かった。

成形物および触媒の圧壊強度、触媒の平均細孔半径および細孔容積、および実施例1と同様の条件でアンモ酸化反応を行なった結果を第2表に示す。

比較例3

セルローズ微結晶の添加量が粉末状物に対して15重量%になるように粉末状物150gにセルローズ微結晶22.5gを添加混合し、打錠機で成形を行なったほかは、実施例1と同様にして同様の組成の触媒を調製した。なお、この場合粉末状物の成形性はよく、触媒の細孔半径も大きかったが、触媒の圧壊強度が低かった。

成形物および触媒の圧壊強度、触媒の平均細孔

半径および細孔容積，および実施例1と同様の反応条件でアンモ酸化反応を行なった結果は第2表に示す。

第 1 表

例		触媒の組成(原子比, 酸素省略)					有機物質	
		Mo	Bi	Sb	Pb	X	種 類	添加量 (重量%)
実 施 例	1	10	4	1	4	Fe = 1	セルローズ	5
	2	10	4	1	4	Fe = 1	ポリビニルアルコール	5
	3	10	4	1	4	Fe = 1	ポリエチレングリコール	5
	4	10	4	1	4	Fe = 1	ポリビニルピロリドン	5
	5	10	4	1	4	Fe = 1	ゼラチン	5
	6	10	4	2	4	Co = 1	セルローズ	4
	7	10	4	2	4	Ni = 1	セルローズ	6
	8	10	4	2	4	Cr = 0.5	セルローズ	8
	9	10	4	2	4	Mn = 0.5	セルローズ	5
	10	10	1	1	1	Fe = 1 Co = 5	セルローズ	5
	11	10	2	1	4	Fe = 1 Ni = 2	セルローズ	5
	12	10	2	0.5	2	Fe = 1.5 Cr = 1	セルローズ	5
	13	10	2	4	1	Cr = 0.5 Ni = 0.5	セルローズ	5
	14	10	2	2	1	Mn = 0.5 Co = 0.5	セルローズ	5
比 較 例	1	10	4	1	4	Fe = 1	無 添 加	0
	2	10	4	1	4	Fe = 1	無 添 加	0
	3	10	4	1	4	Fe = 1	セルローズ	15

第 2 表

例		圧縮強度(Kg)		触 媒		プロピレン の反応率(%)	アクリロニトリル の選択率(%)	アクリロニトリル の収率(%)
		成形物	触 媒	平均細孔 半径(Å)	細孔容積 (cc/g)			
実 施 例	1	1.5	4.0	3 5 0 0	0.2 6	9 8.3	8 4.3	8 2.9
	2	2.0	4.5	3 4 0 0	0.2 7	9 6.5	8 4.9	8 1.9
	3	2.1	5.0	3 6 0 0	0.2 5	9 6.8	8 4.8	8 2.0
	4	2.0	4.0	3.4 5 0	0.2 6	9 6.3	8 3.7	8 0.6
	5	1.7	4.9	3 8 0 0	0.2 8	9 6.6	8 5.6	8 2.7
	6	2.0	4.7	3 0 0 0	0.2 5	9 7.2	8 5.4	8 3.0
	7	2.5	4.8	4 0 0 0	0.2 3	9 8.5	8 4.2	8 2.7
	8	2.8	4.9	4 2 5 0	0.2 1	9 7.5	8 6.5	8 4.3
	9	2.4	5.0	3 7 0 0	0.2 5	9 8.5	8 5.3	8 4.0
	10	2.3	4.6	3 8 0 0	0.2 7	9 6.9	8 7.2	8 4.5
	11	1.6	4.7	3 7 6 0	0.2 8	9 7.5	8 5.3	8 3.2
	12	1.7	5.2	3 6 5 0	0.2 9	9 8.0	8 4.2	8 2.5
	13	1.8	4.1	3 8 5 0	0.3 0	9 6.8	8 6.4	8 3.6
	14	1.6	3.9	3 7 5 0	0.2 7	9 6.5	8 5.9	8 2.9
比 較 例	1	0.5	1.5	1 8 5 0	0.3 6	8 9.3	8 4.5	7 5.5
	2	3.0	3.5	1 5 3 0	0.3 5	9 2.5	7 4.6	6 9.0
	3	2.5	2.0	4 6 5 0	0.1 9	7 5.6	8 6.3	6 5.2

実施例 15

実施例 1 の触媒を使用して実施例 1 のプロピレンをイソブチレンにかえ、反応温度を 370℃にかえたほかは、実施例 1 と同様反応条件でイソブチレンのアノモ酸化反応を行なった。

その結果、イソブチレンの反応率は 97.1%、メタクリロニトリルの選択率は 85.2%で、メタクリロニトリルの収率は 82.7%であった。

実施例 16

実施例 1 の触媒を使用して実施例 1 のアノモニアを使用せず、反応温度を 350℃にかえたほかは、実施例 1 と同様の反応条件でプロピレンの酸化反応を行なった。

その結果、プロピレンの反応率は 98.8%、アクロレインの選択率は 90.3%で、アクロレインの収率は 89.2%であった。

実施例 17

実施例 1 の触媒を使用して実施例 1 のプロピレンをイソブチレンにかえ、アノモニアを使用しなかったほかは、実施例 1 と同様の反応条件でイソ

ブチレンの酸化反応を行なった。

その結果、イソブチレンの反応率は 96.4%、メタクロレインの選択率は 81.5%で、メタクロレインの収率は 78.6%であった。

特 許 出 願 人 宇部興産株式会社

第 1 頁の続き

⑦発 明 者 小田水穂

宇部市大字小串1978番地の5宇
部興産株式会社中央研究所内